

钴基费托合成催化剂影响因素的研究进展

蒋 倩^{1,2}, 刘岳峰³, 王晨光^{1,2,*}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 费托合成是将煤、天然气、生物质等碳源转化为燃料和高值化学品的重要手段。钴基催化剂由于具有较高的催化稳定性、较好的抗氧化能力、低水汽转化率以及高液相烃类选择性等被广泛的用于费托合成。为了进一步追求钴基催化剂的高质量比活性, 并解析其活性的来源, 世界各国研究学者做了大量的研究, 采用各种表征手段, 解析钴基催化剂的微观结构, 并建立构-效关系。本工作分析总结了费托合成反应中钴基催化剂的粒径效应、晶相、载体效应、助剂效应以及特殊空间结构的研究进展, 探讨催化剂的微结构与反应活性之间的关联, 并对未来发展方向进行了展望。

关键词: 费托合成; 粒径效应; 晶相; 载体; 助剂; 特殊空间结构

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

Recent progress of influencing factors for cobalt based Fischer-Tropsch synthesis

JIANG Qian^{1,2}, LIU Yuefeng³, WANG Chenguang^{1,2,*}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Fischer-Tropsch synthesis is an important approach to convert carbon source, such as coal, natural gas, biomass and so on, into synthetic fuels and value-added chemicals, *i.e.* lower olefins, gasoline, jet fuel, diesel and wax. Recently, Fischer-Tropsch synthesis recapture our attention under the international carbon neutrality context as an important carbon utilization route with high carbon utilization efficiency. Fe, Co, Ru are the main active metal for Fischer-Tropsch synthesis. Among which cobalt based Fischer-Tropsch synthesis catalysts have gained the interests both in industrial and academic area owing to the high stability, resistance to oxidation, low reverse water gas shift (RWGS) activity, high unbranched long-chain hydrocarbons selectivity and also the acceptable expense. To improve the mass specific activity and elucidate the origin for the catalytic activity, researcher have employed multiple techniques to explore the microstructure and construct the structure-activity relationship. Besides, considering that the chain growth via C-C coupling following the CH₂ polymerization mechanism, the products selectivity is limited by the Anderson-Schulz-Flory (ASF) distribution with the theoretical value for C₅-C₁₁ (gasoline), C₈-C₁₆ (jet fuel) and C₁₀-C₂₀ (diesel) is 48%, 41% and 40%, respectively. Thus the regulation for products distribution for the selective formation of targeted product is one of the biggest challenges in Fischer-Tropsch synthesis. This review summarized the recent progress for several key influencing factors in cobalt based Fischer-Tropsch synthesis, *i.e.* particle size, crystal phase, support, promoter and special spatial structure. Besides, the prospects for the future research directions were given. The controllable synthesis of a catalytic system that coupled with a cobalt-based catalyst and a zeolite or a cobalt confined catalytic system to highly selectively control the products distribution is a future development direction. Moreover, issues arising from the scale-up of these catalytic systems in the industrial application, such as mass transfer and heat transfer, deserve special attention. In addition, due to the fact that metallic cobalt is easily oxidized in the air, the results characterized under *ex-situ* conditions may deviate from the real situation. Employing a variety of *in-situ* techniques to detect the true structure of cobalt-based catalysts under working conditions as well as observe the dynamic evolution process under the reaction atmosphere to establish the structure-activity relationship between the real microstructure of the working catalysts and the catalytic performance, which will help to deeply understand the origin of the activity of the Fischer-Tropsch reaction.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; particle size effect; crystal phase; support; promoter; special spatial structure

Received: 2024-08-21; Revised: 2024-09-26

* Corresponding author. Tel: 020-37029721, E-mail: wangcg@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (22308355) and Guangzhou Science and Technology Plan Project (2023A04J0661).

国家自然科学基金(22308355)和广州市科技计划((2023A04J0661)资助

化石能源燃料及其衍生品是目前人们不可缺少的生活条件之一^[1]。日常生活和社会发展中用到的汽油、柴油、航空燃料等等,主要是由原油经过一系列复杂的化学过程得到的,常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化、加氢精制、催化重整等。然而化石能源作为不可再生能源有着不可逆的消耗过程。再者,随着开采量的进一步增加,原油的品质也在下降,杂质成分的增加使得原油提纯的工艺和功耗所需也在增加。而初级能源如天然气、煤

炭和生物质可以作为原油替代原料之一。因此,近期无论是在理论研究还是在工业应用领域均加大了对天然气、煤炭生物质转换成合成气,后经费托合成工艺转化为合成清洁燃料和烃类的研究。在费托反应过程中,普遍认为,CO 和 H₂ 在活性位点上首先解离形成 CH_x 中间物种,然后 CH_x 中间物种在催化剂表面偶联,形成长碳链的碳氢化合物,因此,费托产物的分布遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布(图 1)^[1-2]。

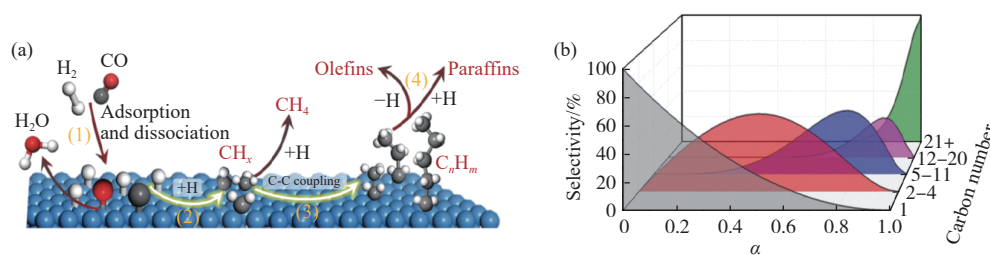


图 1 (a) 费托反应过程关键步骤示意图, (b) 产物中碳氢化合物的 ASF 分布^[2]

Figure 1 (a) Schematic illustration of key elementary steps in Fischer-Tropsch synthesis, (b) Change of selectivity of hydrocarbon products in different ranges with chain growth probability^[2]
(with permission from Royal Society of Chemistry)

费托催化剂活性中心元素主要包括铁、钴、钨等,有效地分散在多孔载体(SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、SiC 和纳米炭材料等)以期获得高催化性能。钨基催化剂的本征活性最高,而且低温催化活性突出,但钨是贵金属催化剂,其成本限制了其在工业上的应用。铁基催化剂操作温度范围宽,具有较高的反应活性,成本较低,在煤间接液化生产中广泛应用。中国科学院山西煤炭化学研究所李永旺课题组开发了铁基催化剂和浆态床费托合成成套工艺技术,并先后应用于内蒙古伊泰和山西潞安两个 16 万吨/年合成油示范厂,验证了该技术的先进性和可靠性。同期,上海壳牌能源科技研发有限公司也开发了低温浆态床和高温固定床煤间接液化技术。钴基催化剂是低温费托催化剂,具有较高的催化稳定性、高液相烃类选择性、较好的抗氧化能力以及低水汽转化率等,从而被广泛地用于费托合成反应。目前,典型的钴基费托合成工业化技术主要包括南非 Sasol 公司的 Co/Al₂O₃ 催化剂浆态床工艺,荷兰 Shell 公司的 Co/SiO₂ SMDS 固定床工艺,美国 Exxon 公司的 Co/TiO₂ AGC-21 浆态床工艺和美国 Syntroleum 的流化床工艺。2017 年 12 月,潞安集团采用中国科学院山西煤炭化学研究所的“钴基固定床费托合成技术”建成了 80 万吨/年钴基合成油装置,并产出合格油品。陕西延长石油集团与中国科学院大连化学物理研究所联合

开发了钴基费托合成浆态床工艺技术(15 万吨/年)。为了进一步加深对钴基费托合成的认识,在钴基费托催化剂活性以及产物选择性影响因素方面,研究者做了大量的研究,主要有粒径效应^[3]、晶相^[4-6]、载体效应^[7-8]、助剂效应^[9-10]以及特殊空间结构^[11]等。此外,由于费托反应的研究已具有相当长的历史,随着新技术的发展,采用新技术来加深对费托反应的认识,也是未来的一个重要的研究方向。

1 粒径效应

钴的粒径尺寸对于 F-T 反应催化活性有显著的影响。荷兰乌特勒支大学的 de Jong 教授课题组通过改变负载钴的用量以及借助于不同的制备方法,制备了一系列不同粒径(2.6–27 nm)的钴纳米粒子的碳纳米纤维负载的钴基催化剂^[3]。发现反应的本征活性 TOF 随着粒径的增大逐渐增大,在 6 nm 左右停止增长,维持稳定(图 2)。其中,甲烷的选择性以及烷烃/烯烃比呈现相反的趋势。在钴基费托反应中,台阶位置具有更低的 CO 解离能垒,但是同时也需要平面位置进行 C-C 偶联。其中在反应过程中 CO 引起的金属表面的重构也是不可忽略的因素。反应活性结果表明,当钴的纳米粒子尺寸在 6–8 nm 时保持着较优的催化活性。F-T 合成反应作为典型的复杂多相催化体系,反应性能及产物的选择性很多情况下取决于载体的化学性能,而不仅是钴纳米粒子的分散情况及

粒径大小。美国著名学者 Goodman 课题组则证明当 F-T 钴基催化剂中钴的粒径为 3.5–10.5 nm 时, 催化剂表现出较高的催化活性和低甲烷选择性^[12]。他们提出这种现象有别于之前的工作, 主要归因于不同的催化剂制备方式以及 F-T 反应本身的复杂性。孙予罕研究团队发现对于有利于烯烃生成的 Co_2C 相依然存在粒径效应的影响^[13], 当粒径小于 7 nm 时, 催化剂的本征活性随着粒径减小逐渐降低, 而当粒径大于 7 nm 时, 本征活性不再随粒径的变化而改变。此外, 较小粒径的催化剂具有较高的甲烷选择性而 C_5+ 选择性较低, 但粒径大于 7 nm 时产物选择性基本保持不变。在不同的 H_2/CO 比下, 催化剂活性以及选择性与粒径之间的变化趋势保持一致。较小的 Co_2C 纳米颗粒主要暴露 (111) 晶面, 此晶面对 C–O 解离活化呈现较高的能垒, 最终体现出较低的催化活性及较高的甲烷选择性, 同时烯烃选择性偏低。当 Co_2C 粒径大于 7 nm 时, 催化剂的活性以及产物的选择性不随粒径变化而变化。通过理论模型分析, 当粒径大于 6.0–7.0 nm 时, Co_2C 纳米颗粒暴露晶面开始出现 (101) 和 (020), 这两类晶面有利于烯烃的形成并抑制甲烷的生成。

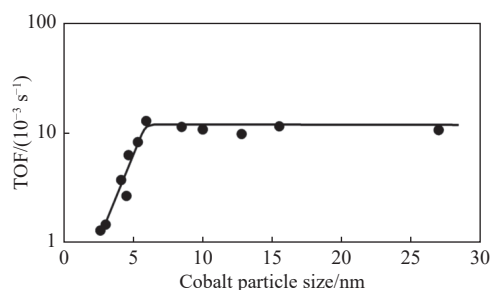


图 2 晶粒尺寸对费托反应活性(TOF)的影响^[3]

Figure 2 The influence of cobalt particle size on the TOF^[3]
(with permission from American Chemical Society)

2 晶 相

催化反应的结构敏感性和高比质量活性催化材料的稳定性是多相催化研究中关键的基本科学问题。钴基费托反应是结构敏感型反应的另一个体现是钴的晶相对反应活性的影响。在费托反应中活性金属钴主要以 fcc 和 hcp 两种晶相存在。研究报道大颗粒的钴主要以 hcp 的形式存在, 因此, 在表面化学的研究中以金属单晶作为模型催化剂进行研究, 对钴基费托的研究报道主要集中在 hcp 钴的单晶表面。但是在真实的费托反应的工业催化剂中, 需要载体对活性金属进行分散, 以暴露出更多的活性位点, 钴主要以小颗粒的形式

存在^[7,9]。研究者从实验和计算角度做了大量的工作研究钴的不同晶相的费托反应活性。

Fschemann 等^[6]用原位的 XAS/XRPD 表征技术表明, 未处理的 CNT 表面较氧化处理的 CNT 表面更有助于 hcp 相钴纳米粒子的形成, hcp 相较 fcc 相具有更优的费托合成活性。由于大颗粒的 Co 倾向于以 hcp 的晶相存在, 小颗粒的 Co 以 fcc 的晶相存在。为了得到小颗粒的 hcp 的 Co, 可以通过 reduction-carbonization-reduction (RCR) 后处理的方式得到^[14]。首先立方相的 Co_3O_4 在 H_2 中逐步还原为立方相的 CoO, 继而还原为以 fcc Co 为主的金属钴。在 CO 气氛中, 300 °C 左右碳化得到斜方相的 Co_2C , 在 H_2 气氛下还原得到 hcp 相的金属钴^[15]。RCR 最大的优势是可以在不同的载体上得到纯相的 hcp 钴, 从而可以精准调控催化剂的反应活性。存在的挑战是需要经过高温、长时间的碳化过程处理, 可能会导致钴纳米粒子的团聚而引起的失活。还可以通过控制 CoO 的晶相和还原过程来调控还原后的金属 Co 的晶相, 甚至形貌和特定暴露晶面^[5,14,16]。

为了理解 hcp Co 比 fcc Co 表现出高费托反应活性的起源, 李微雪教授团队通过 DFT 计算 CO 在 hcp Co 和 fcc Co 不同晶面的解离速率, 发现在 hcp Co (11-21) 面 CO 的解离速率最大, 并且在 hcp Co (11-21)、(10-11)、(10-12)、(11-20) 面的解离速率均大于 fcc Co (100)、(311) 和 (110) 面 (图 3)^[4]。通过对比在 hcp Co 和 fcc Co 上的 CO 直接解离能垒和 H 助解离能垒, 发现 CO 在 fcc Co 上倾向以 H 助解离的方式发生, 在 hcp Co 上以直接解离的方式发生。理论分析发现, 产生这些差异的原因来源于 hcp Co 的晶体结构对称性相对较低, 能够暴露出大量的高活性晶面。基于这些结果, 李微雪团队提出通过 hcp Co 形貌的可控合成, 暴露特定高活性的 hcp Co(10-11) 晶面以提高活性位密度, 而不需要通过减小催化剂的尺寸, 来实现高比质量活性、稳定的钴基催化剂的优化设计。

中南民族大学李金林教授和王立教授团队从试验方面验证不同晶相的钴的活性差异, 制备了具有特殊形貌的、暴露特定晶面、不同晶相的钴纳米粒子用于费托反应^[5]。其中, 金字塔状的钴纳米粒子是 hcp 相, 暴露 (10-11) 面; hcp 相的棒状纳米粒子暴露 (10-10) 面; fcc 相的八面体纳米粒子暴露 (111) 面。其中, hcp Co (10-11) 面表现出最高的 FTS 活性和 C_5+ 产物选择性, 具有最低的表现活化能和 CH_4 选择性。其中, 暴露 (10-11) 面的 hcp-Co-

p 催化剂的费托本征活性是暴露 (10-10) 面的 hcp-Co-r 催化剂的 2 倍左右, 说明同样晶相下不同的暴露晶面也是影响费托反应活性的重要因素。作者通过对比费托反应前后催化剂的表征结果, 发现钴纳米粒子的形貌、晶相和暴露晶面均未发生明显改变。中国科学院山西煤炭化学研究所的李德宝课题组分别制备了暴露 (112)、(111) 和 (001) 面的不同形貌的 Co_3O_4 纳米粒子, 在还原的过程中分别形成金属钴纳米粒子的 (10-11)、(0001) 和 (11-20) 面^[17]。富含 Co(10-11) 的钴纳米粒子表现出了较优的费托反应活性, 较低的甲烷选择性和较高的 C_5+ 选择性, 是因为 Co(10-11) 面富含 B5 位

点, 可以促进 CO 的解离和 C-C 键的生成。Su 等的研究表明, 在 Co(0001) 面上碳链增长遵循 CO 插入机理, 在 Co(10-11) 面上遵循碳化物机理 (carbide mechanism), 更有利于生成长链烃类^[18]。Deelen 等^[19] 设计了负载的圆盘状的 hcp Co 纳米粒子催化剂, 主要暴露 (0001) 面, 还原后该催化剂包 含 65% hcp Co 和 21%–32% 的 fcc Co, 其费托活性 低于 fcc Co 的催化剂, 因为圆盘状的 hcp Co 纳米 粒子的主暴露晶面 hcp Co (0001) 面是低费托活性 面。综上所述, 钴纳米粒子的晶相影响费托反应 活性的根本原因是暴露出来的不同的面的 CO 解 离、 H_2 解离、C-C 偶联的活性差异所决定的。

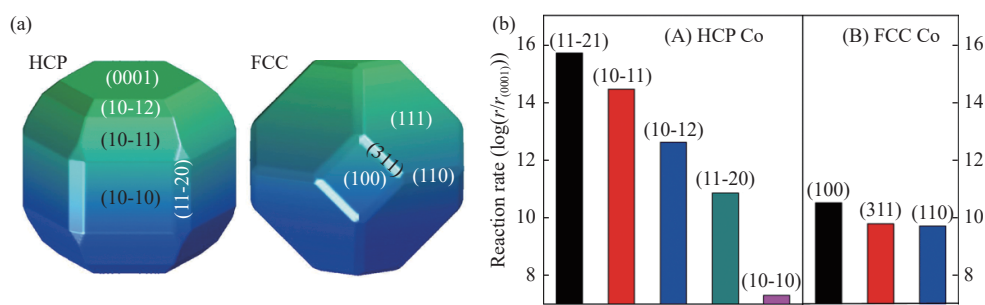


图3 (a) HCP Co 和 FCC Co 的 Wulff 结构, (b) HCP Co 和 FCC Co 不同晶面上的 CO 解离速率^[4]
Figure 3 (a) Equilibrium morphology of HCP Co and FCC Co based on the Wulff construction from DFT, (b) Calculated reaction rates r for CO dissociation on HCP Co and FCC Co at low coverage^[4] (with permission from American Chemical Society)

3 载体效应

费托催化剂常用的载体有活性炭、 SiO_2 、 Al_2O_3 等以及可还原性载体。其中, 金属氧化物载体与钴之间具有较强的相互作用, 在焙烧的过程中可能形成铝酸钴物种, 会降低钴的还原度^[20–24]。为了减弱金属与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的相互作用, 可引入过渡金属氧化物, 如 ZrO_2 等对载体进行修饰, 以减弱金属载体的相互作用。其中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于具有良好的耐磨性, 尤其是在钴基费托反应体系中有大量的水生成, 也具有较好的耐水热性, 因此, 是一种重要的工业载体。德国马克斯普朗克煤炭研究所的 Amrute 等^[25] 报告了一种新的简便的通过球磨以 $\gamma\text{-AlOOH}$ 为前驱体制备高比表面积的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($>100\text{ m}^2/\text{g}$) 的方法, 具有重要的工业应用价值。碳基载体的优势在于与金属的相互作用较弱, 金属具有较高的还原度。此外考虑到工业催化剂的成本控制以及流化床对催化剂耐磨性的要求, 活性炭也是一种重要的工业钴基费托催化剂的载体。

在众多催化剂载体中, 多孔碳化硅 ($\beta\text{-SiC}$) 材料近年来在催化领域的研究受到普遍关注, 这主要是由于 SiC 自身具有良好的化学稳定性和导电导热

的特性以及优异的机械强度和硬度。良好的化学稳定性, 有利于保持催化剂的结构稳定性, 从而延长催化剂寿命; 良好的导热导电性, 有利于催化剂在反应中的热传递以及催化剂活性组分与载体之间的电子传递; 优异的机械强度和硬度有利于提高催化剂的强度和耐磨损性能。但是 SiC 表面为化学惰性, 因此, 导致活性组分与载体的相互作用较弱。在制备过程中, 无法很好的锚定活性组分导致颗粒尺寸较大, 不利于活性位点暴露; 而且在反应的过程中不能有效抑制活性组分的聚集导致催化剂失活。近期法国国家科学研究中心 Pham-Huu 教授课题组^[26] 将与活性组分相互作用力较强的 Al_2O_3 和 TiO_2 引入 SiC 的表面和骨架内, 制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 和 TiO_2/SiC 复合载体可以有效地锚定 Co 颗粒, 并保持 SiC 原有的特性, 从而获得优异的 F-T 合成催化剂的活性和稳定性。同时通过不同方法制备特定尺度和形貌的多孔碳硅材料的技术也日趋成熟, 通过对 SiC 表面进行修饰和改性, 为获得特定催化性能的 F-T 催化剂提供了重要保障。

在多相催化反应中, 对负载型催化剂中金属-载体相互作用的调控是一种重要的策略, 有利

于催化活性的提高以及目标产物的选择性生成^[27-30]。其中,催化活性的调控与活性金属和可还原性载体(TiO_2 、 CeO_2 等)的相互作用有关^[27],具体的说,比如电荷转移^[31-32]、界面作用^[33-34]、粒径分布^[35]等以及活性纳米粒子在苛刻的反应条件下稳定性的保持^[36-38]。其中,载体中含有可变价的金属离子的载体称之为可还原性载体。金属载体强相互作用(Strong Metal-Support Interaction, SMSI)是多相催化研究中的一个经典现象,指特定条件下载体对金属催化剂表面的修饰调控作用,尤其是对金属纳米颗粒发生可逆的包裹和去包裹过程。目前,在钴基费托合成方面研究的比较多的可还原性载体包括 TiO_2 、 Nb_2O_5 等。O'Shea等^[8]发现, Co/TiO_2

催化剂 H_2 气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 还原后 CO 的转化率只有5%,明显低于 Co/SiO_2 的反应活性。原位电镀的结果解释还原后 Co/TiO_2 的催化剂中, Co 金属纳米粒子表面包裹有一层 TiO_x 物种,影响反应物的解离,导致反应活性的降低。据报道, TiO_x 是一种Lewis酸性物种,其对金属钴的修饰有利于 CO 的解离,有利于费托反应活性的提升。基于此,Mejia等^[39]报道了一种ROR(reduction-oxidation-reduction)的策略,发现可还原性载体 TiO_2 和 Nb_2O_5 负载的钴基催化剂在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气气氛下还原, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 氧气气氛下处理, $220\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气气氛下还原后,所暴露出来的金属比表面积,是直接 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气气氛下还原的催化剂的金属比表面积的2倍(图4)。

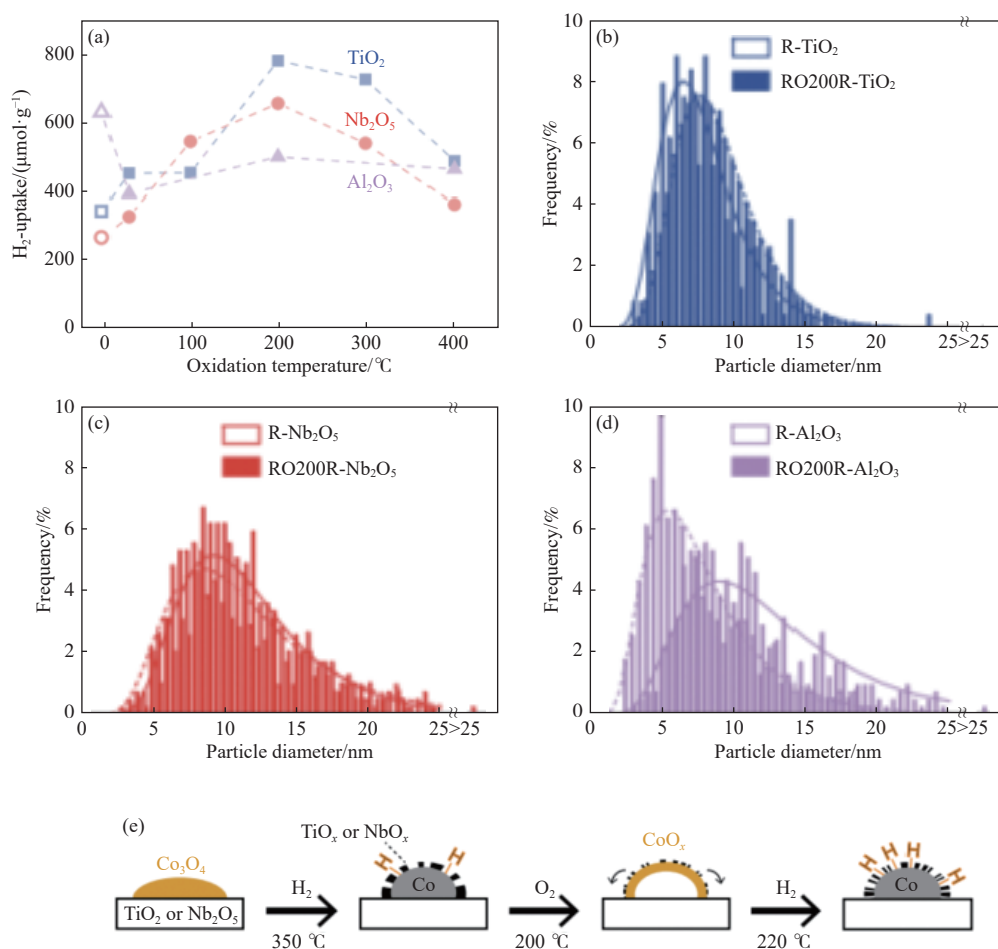


图4 ROR处理对钴金属比表面积和粒径的影响((a): 还原-氧化-还原处理过程不同的氧化温度对催化剂 H_2 吸附量的影响; (b)–(d): 直接还原(空心)和ROR处理(实心)的催化剂钴的粒径分布(STEM-EDX); (e): 可还原性载体负载的催化剂ROR过程影响示意图)^[39]

Figure 4 The effect of ROR treatments on the exposed cobalt surface area and particle size ((a): Hydrogen uptake for Co/TiO_2 (blue squares), $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (red circles), and $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (violet triangles) after various reduction-oxidation-reduction treatments; (b)–(d): Particle size distributions of cobalt supported on TiO_2 , Nb_2O_5 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively, after reduction at $350\text{ }^\circ\text{C}$ (open bars) and after reduction at $350\text{ }^\circ\text{C}$ followed by oxidation at $200\text{ }^\circ\text{C}$ and reduction at $220\text{ }^\circ\text{C}$ (solid filled bars), as determined by STEM-EDX; (e): Schematic illustration of the effect of the ROR treatment on cobalt supported on reducible oxides)^[39] (with permission from Springer Nature)

通过 ROR 处理后的催化剂反应活性也是直接还原的 2 倍,而在非可还原型载体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上则不存在这样的现象。因此, ROR 的策略是调控金属与可还原性载体相互作用的一种重要的、有效的手段。

碳化物也是一种常用的催化剂载体,碳化物表面的氧化物在金属-碳化物相互作用的工作中经常被忽视^[40-45]。比如, XPS 结果说明在 Mo_2C 和 Nb_2CT_x 表面存在 Mo-O 和 Nb-O 物种^[40,42]。可能在还原/反应条件下的原位的、直观的证据的缺失导致了对于 MSI 的认识不够深入。Jiang 等^[7]采用近常压 XPS、环境 STEM 等来深入理解催化剂的物理化学性质,以及表征 TiC-SiC 载体负载的催化剂在前处理后 Co-TiO_x-TiC 异质结结构的形成。结果表明, TiC-SiC 负载的钴基催化剂中费托反应活性的提升主要归因于金属载体相互作用的增强导致钴的分散增加以及 TiO_x 迁移到金属钴的表面导致的本征活性的提升。TiC 表面结构的不稳定以及易氧化的特征导致了负载型催化剂制备过程以及前处理过程中表面的自氧化现象^[46-48]。

4 助剂效应

多相催化中的金属基催化剂一般需要加入助剂来提高反应性能,如贵金属、过渡金属氧化物、稀土金属氧化物等^[49-50]。活性位点和助剂的紧密接触可以调节金属和助剂的相互作用继而提高反应活性^[51-53]。在钴基费托中常用的助剂有贵金属助剂、金属氧化物助剂等。在钴基费托中涉及到 H-H 键的断裂、CO 活化以及 C-C 偶联, H-H 键的断裂也是影响反应活性的一个重要的步骤^[54-55]。其中在助剂效应的研究中,添加贵金属助剂,如 Pt、Re、Ru,是提高费托反应活性的一种常用的策略^[56]。钴基催化剂解离 H₂ 的能力相对来说较弱,可借助于贵金属的 H₂ 解离能力来提高反应活性。Pt 由于具有优异的 H₂ 解离能力,因此,是钴基费托合成中一种重要的贵金属助剂。此外, Pt 的添加有助于 Co₃O₄ 到 CoO 以及 CoO 到 Co 的还原过程,提高催化剂中钴的还原度,以增加暴露出的活性位点的数量^[10,57]。Jacobs 等^[57]报道

Pt 坐落于钴颗粒的边缘位置,没有 Pt-Pt 键的生成。认为还原首先在 Pt 上发生,解离的 H 溢流到氧化钴上,将氧化钴还原,形成金属钴的颗粒。Pt 的添加不仅有利于钴的还原,还有利于钴的分散。Pt 的添加增加了氧化钴的成核和晶体中心,在同样钴含量的情况下,越多的结晶中心导致越多晶体的形成,导致金属钴的颗粒变小和分散变好^[56]。

由于工业费托催化剂的成本控制以及贵金属的储量有限,所以过渡金属氧化物,例如 MnO_x 和 ZrO₂ 等作为助剂被广泛地用于钴基费托催化剂,来增加反应活性, C₅₊ 的选择性以及抑制副产物 CH₄ 的生成^[58-60]。Morales 等^[59]报道添加 Mn 助剂的 Co/TiO₂ 催化剂呈现出 C₅₊ 选择性上升及 CH₄ 选择性降低的趋势。他们提出 Co 和 Mn 间的相互作用以及尖晶石固溶体化合物的形成导致了产物选择性的变化。ZrO₂ 作为一种结构助剂可以抑制钴和工业活性载体 Al₂O₃ 之间的强相互作用导致的 CoAl₂O₄ 的形成^[20-24]。当钴和惰性载体的催化剂体系(如 SiO₂) 中加入 ZrO₂ 后,钴的分散增加,活性和目标产物的选择性均有增加^[61-62]。以上的研究工作说明可通过 ZrO₂ 助剂调节钴和载体之间的相互作用,提高钴的还原度,增加金属比表面积,提高反应活性^[63]。此外, Goodwin 的研究工作说明, Co 和 ZrO₂ 之间的界面有助于 CO 的解离^[24]。Bell 等报告了 ZrO₂ 助剂利于 Co 基费托反应活性和 C₅₊ 产物选择性提升的原因^[64]。借助于原位的 XAS 和动力学实验,发现钴颗粒被 ZrO₂ 部分覆盖,与 Zr 位点近邻的活性位点上活性较高。虽然学者用各种手段来研究钴基费托反应中的 ZrO₂ 助剂作用^[21,63],但是目前还没有直接的关于 ZrO₂ 助剂的原子尺度的结构信息,以及在低助剂含量以及高助剂含量的原子分布信息,这将会影响大家对其构效关系的判断。基于此, Piao 等^[9]利用球差校正扫描透射显微镜以及 EDS 能谱,在原子结构分析的基础上,研究 ZrO₂ 物种对钴基催化剂 FTS 性能的促进作用,表明费托活性的提高归因于暴露的金属钴表面和路易斯酸位点对 CO 解离的贡献(见图 5)。

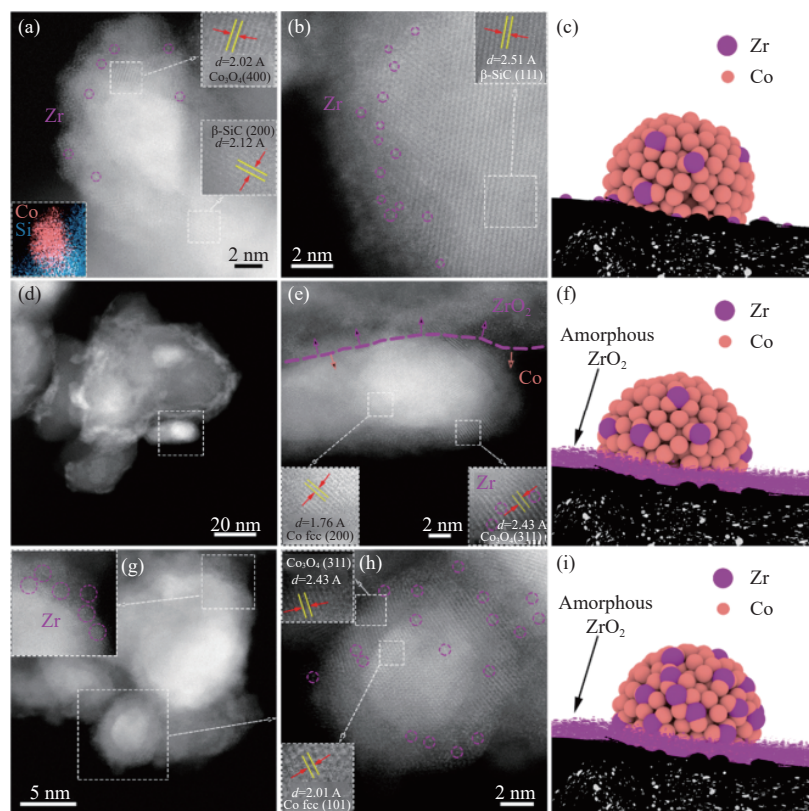


图 5 不同 Zr 含量的钴基催化剂的 HAADF-STEM 图像以及相应的原子结构模型 (ZrCo-0.12 (a), (b), (c); ZrCo-0.5 (d), (e), (f); ZrCo-1.0 (g), (h), (i))^[9]

Figure 5 HAADF-STEM images for catalysts ZrCo-0.12 ((a), (b)), ZrCo-0.5 ((d), (e)) and ZrCo-1.0 ((g), (h)) and structural models for each catalyst ((c), (f) and (i))^[9] (with permission from American Chemical Society)

5 特殊空间结构催化剂

一般来说较小的催化剂颗粒具有高表面能、热力学不稳定, 比较容易团聚生成大颗粒^[65]。离子吸附^[66-67]、浸渍、连续热解^[68]、沉积沉淀^[69-70]等方法常用的制备钴基负载催化剂的方法。常规的浸渍、沉积沉淀等是利用载体的高比表面积、表面官能团等表面性质进行前驱体的吸附以及后续处理中金属氧化物或者金属粒子的锚定等。在多相催化中, 制备特殊空间结构的催化剂, 从催化剂的结构稳定性的角度考虑, 一般是为了避免高温、高压等苛刻条件下金属的烧结团聚^[71-73]; 从产物的角度考虑, 催化剂的孔结构等对产物具有限域的作用, 可以通过孔径对产物进行筛分, 调控产物分布, 抑或将具有不同催化活性的多组分催化剂进行耦合, 第一步催化反应的产物选择性地到达第二组分催化剂的活性表面, 可以高选择性地制备目标产物^[74-76]。特殊空间结构的催化剂相比于普通浸渍法制备的催化剂, 由于活性组分所处的化学环境不同, 以及与载体不同的接触程度导致活

性组分表面的电子状态的变化, 亦会导致其催化性能的差异^[11,77]。由于费托合成的产物遵循 ASF 分布, 汽油、航油、柴油的理论选择性分别不高于 48%、41%、40%^[74,78], 在钴基费托合成反应中制备特殊空间结构的催化剂主要是为了打破 ASF 分布的限制, 调控费托产物的分布, 选择性制备目标产物。

Bao 等^[79]制备核壳结构的 Co/Al₂O₃@Beta 分子筛可以高选择性制备异构汽油组分烃类产品, Co/Al₂O₃ 核催化剂上生成的直链烃在 Beta 分子筛的酸性位点上发生异构化反应, 异构烃和正构烃的比值可达 2.34; 同时由于 Beta 分子筛的孔结构限制, C₁₂₊烃类的生成彻底被抑制。王野等通过熔融渗透法将 Co 颗粒放入改性的介孔 ZSM-5 分子筛内部发现, 发现将外层的分子筛替换为介孔的 ZSM-5, 有利于降低 CH₄ 和 C₂-C₄ 烃类的选择性, 汽油段烃类组分 (C₅-C₁₁) 的选择性高达 70%^[80]。进一步的, 将壳层分子筛换为介孔 Y 分子筛, 柴油段烃类组分 (C₁₀-C₂₀) 的选择性为 60%, 高于 ASF

分布的理论值 40%^[78]。Noritatsu Tsubaki 和王野等^[74]合作通过引入 Ce、La、K 等金属离子调控介孔 Y 分子筛的酸性调变钴基费托产物的分布,其中,汽油、航油、柴油的选择性分别为 74%、72%、58%。

随着材料科学的发展,利用多种含钴的材料作为前驱体制备特殊空间结构的钴基费托催化剂已成为可能。Sun 等^[81]利用含钴有机金属框架结构作为前驱体制备高金属含量的二氧化硅负载的钴基催化剂,不同于浸渍法制备的催化剂,该催化剂的钴颗粒位于二氧化硅载体内部;可以通过有机金属框架架构的热解温度调控钴纳米粒子的尺寸,在热解温度为 600 °C 时,钴的颗粒粒径为 10 nm 左右(图 6)。并且该制备方法可以扩展到多种核壳结构催化剂的制备。Xiao 等^[75]开发了双壳空心催化剂用于串联催化,该普适性的催化剂制备方法可扩展到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{S-1}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{S-1}$ 、 $\text{Cu}@\text{S-1}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{S-1}$ 、 $\text{Ni}@\text{S-1}$ 、 $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3@\text{S-1}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{ZSM-5}$ 等催化材料的制备。Wang 等^[76]将 50–100 nm Fe_3O_4 纳米粒子与 ZSM-5 的前驱体溶液混合,发现在水热处理的过程中, Fe_3O_4 大颗粒发生重构形成 1–4 nm Fe_3O_4 颗粒镶嵌到 ZSM-5 分子筛中的“火龙果”结构的 $\text{Fe}@\text{ZSM-5}$ 催化剂,用于合成气选择性制备芳烃的反应中,芳烃的选择性高达 62%。在上述体系中在第一步反应生成的产物/中间体强制进入壳层的分子筛孔道结构中,高选择性制备目标产物。

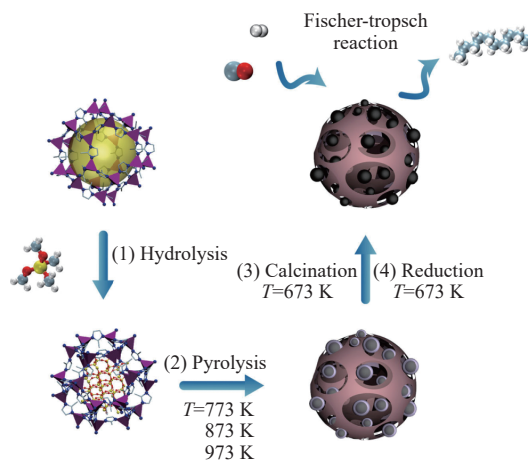


图 6 $\text{Co}@\text{SiO}_2$ 催化剂制备流程示意图^[81]

Figure 6 Schematic illustration of the synthesis of the $\text{Co}@\text{SiO}_2$ catalysts^[81]

(with permission from Springer Nature)

6 其他先进技术的应用

近期,随着环境电子显微技术的发展,在催化领域为催化剂在真实的反应气氛和反应温度下的

结构演变和界面变化提供了直观的依据,为催化反应的活性以及反应机理的研究提供了强有力的证据,并可为进一步的催化材料的设计提供一定的理论依据^[82–83]。美国加州大学尔湾分校的潘晓晴教授课题组和加利福尼亚大学的 Matsubu 教授课题组研究了 TiO_2 和 Nb_2O_5 负载的 Rh 在 CO_2 加氢反应中的结构对产物选择性的影响,载体上面的吸附物种 HCO_x 在载体上引入氧空位并导致载体对金属粒子的包覆, Rh 颗粒上包覆层 TiO_{2-x} 是无定型的且反应物可透过,这种基于表面吸附物种的金属-载体相互作用导致的特殊的催化剂结构使得产物由甲烷变成了 CO。浙江大学王勇教授利用具有 (1×4) 重构的纳米晶锐钛矿二氧化钛 (001) 表面作为催化剂^[84],实验中水分子进入体系后,解离为羟基和氢离子并与表面作用形成两个羟基和水分子的复合结构附着在这些凸起上,从投影面看过去就像是长出了两只“兔耳朵”,在原子尺度观察到催化剂活性位点上水分子的吸附活化和反应。

随着科技的发展和科学工作者跨专业的深入探索,除了常用的表征方法,越来越多的高级表征手段被用于费托合成催化剂的表征。Liu 等^[30]结合 ^{59}Co zero field NMR 与 STEM 技术,解析了不同粒径范围内的钴纳米粒子的晶相比率和原子空间排布,并证实 Co^0 的晶相比率和表面原子结构显著影响费托合成反应活性。最近, Ravenhorst 等^[85]利用扫描透射 X 射线光谱 (Scanning Transmission X-ray Microscopy) 原位表征 Co/TiO_2 催化剂费托合成反应过程中真实的表面形态以及产物演变情况。荷兰莱顿大学的 Navarro 等^[86]用特制的带有反应仓的 STM,在 ~220 °C、4 bar 的反应气氛下原位观察了 Co 单晶 (0001) 面催化费托合成反应的过程,并观察到了生成物直链烷烃在 Co 表面的自组装。作者认为,碳链的增长是在台阶位的活性位点上嵌入 CH_2 单体进行的,而链的增长和烷烃的脱除是相互独立的,链越短,烷烃越容易脱离催化剂;链越长,则烷烃的生成概率越低。这两个相互制约的机制使得在有限的时间内,中等长度的链烷烃在催化剂表面上得以富集。这些表征手段的运用为我们深入了解催化剂的状态以及反应机理提供了强有力的支撑。

7 结 论

研究学者采用多种手段在钴基费托催化剂的

粒径效应、晶相、载体效应、助剂效应以及特殊空间结构做了大量的工作。钴基催化剂具有高活性、高稳定性的优势,非常适用于工业化应用,但是由于产物遵循 ASF 分布,产物的选择性调控方面十分挑战,可控制备钴基催化剂与分子筛耦合的催化体系或者钴基限域催化体系精准调控费托产物分布是未来的一个发展方向;将该催化体系放大应用于工业生产并解决其放大以及应用过程中的传质、传热等问题是值得重点关注的。此外,

针对钴活性金属在空气中易于氧化的特点,非原位条件下测得的结果可能与真实情况存在偏差,结合多种原位手段检测钴基催化剂在工况下的真实结构,并观测在反应气氛中的动态演变过程,建立工况条件的微观结构与反应之间的构-效关系,更有助于深入理解费托反应高活性的来源。随着科技的发展,结合各种原位手段深入理解费托的真实活性位点已成为可能。

参考文献

- [1] KHODAKOV A Y, CHU W, FONGARLAND P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels[J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(5): 1692–1744.
- [2] ZHOU W, CHENG K, KANG J C, et al. New horizon in C1 chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**(12): 3193–3228.
- [3] BEZEMER G L, BITTER J H, KUIPERS H P C E, et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(12): 3956–3964.
- [4] LIU J X, SU H Y, SUN D P, et al. Crystallographic dependence of CO activation on cobalt catalysts: HCP versus FCC[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(44): 16284–16287.
- [5] NIE L, LI Z, KUANG T, et al. Role of well-defined cobalt crystal facets in Fischer-Tropsch synthesis: A combination of experimental and theoretical studies[J]. *Chem Commun*, 2019, **55**(71): 10559–10562.
- [6] ESCHEMANN T O, LAMME W S, MANCHESTER R L, et al. Effect of support surface treatment on the synthesis, structure, and performance of Co/CNT Fischer-Tropsch catalysts[J]. *J Catal*, 2015, **328**: 130–138.
- [7] JIANG Q, LUO W, PIAO Y, et al. Surface oxygenate species on TiC reinforce cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(13): 8087–8096.
- [8] O'SHEA V A D, GALVAN M C A, PRATS A E P, et al. Direct evidence of the SMSI decoration effect: The case of Co/TiO₂ catalyst[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(25): 7131–7133.
- [9] PIAO Y, JIANG Q, LI H, et al. Identify Zr promotion effects in atomic scale for Co-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(14): 7894–7906.
- [10] FRATALOCCHI L, LIETTI L, VISCONTI C G, et al. Catalytic consequences of platinum deposition order on cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts with low and high cobalt oxide dispersion[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(12): 3177–3192.
- [11] CHENG Q P, TIAN Y, LYU S S, et al. Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**: 3250.
- [12] WANG Z J, SKILES S, YANG F, et al. Particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by cobalt[J]. *Catal Today*, 2012, **181**(1): 75–81.
- [13] DAI Y Y, ZHAO Y H, LIN T J, et al. Particle size effects of cobalt carbide for Fischer-Tropsch to olefins[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(2): 798–809.
- [14] LYU S, PENG B, KUANG T, et al. Supported cobalt nanoparticles with a single active phase for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, **2**(4): 2266–2272.
- [15] DUCREUX O, REBOURS B, LYNCH J, et al. Microstructure of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Oil Gas Sci Technol*, 2009, **64**(1): 49–62.
- [16] LYU S, WANG L, ZHANG J H, et al. Role of active phase in Fischer-Tropsch synthesis: Experimental evidence of CO activation over single-phase cobalt catalysts[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(9): 7787–7798.
- [17] QIN C, HOU B, WANG J G, et al. Crystal plane dependent Fischer-Tropsch performance of cobalt catalysts[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(10): 9447–9455.
- [18] SU H Y, ZHAO Y H, LIU J X, et al. First-principles study of structure sensitivity of chain growth and selectivity in Fischer-Tropsch synthesis using HCP cobalt catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(14): 2967–2977.
- [19] VAN DEELEN T W, HARMEL J M, NIJHUIS J J, et al. Disk-shaped cobalt nanocrystals as Fischer-Tropsch synthesis catalysts under industrially relevant conditions[J]. *Top Catal*, 2020, **63**: 1398–1411.
- [20] FELLER A, CLAEYS M, VAN STEEN E. Cobalt cluster effects in zirconium promoted Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts[J]. *J Catal*, 1999, **185**(1): 120–130.
- [21] MORADI G R, BASIR M M, TAEB A, et al. Promotion of CO/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts with zirconium[J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(1): 27–32.
- [22] XIONG H F, ZHANG Y H, LIEW K, et al. Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, **231**(1/2): 145–151.
- [23] MU S F, LI D B, HOU B, et al. Influence of ZrO₂ loading on SBA-15 supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**(7): 3715–3718.
- [24] ALL S, CHEN B, GOODWIN J G. Zr promotion of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *J Catal*, 1995, **157**(1): 35–41.

- [25] AMRUTE A P, LODZIANA Z, SCHREYER H, et al. High-surface-area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite[J]. *Science*, 2019, **366**(6464): 485–489.
- [26] LIU Y F, FLOREA I, ERSEREN O, et al. Silicon carbide coated with TiO₂ with enhanced cobalt active phase dispersion for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(1): 145–148.
- [27] VAN DEELEN T W, MEJIA C H, DE JONG K P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity[J]. *Nat Catal*, 2019, **2**: 955–970.
- [28] DONOEVA B, MASOUD N, DE JONGH P E. Carbon support surface effects in the gold-catalyzed oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(7): 4581–4591.
- [29] PARASTAEV A, MURAVEV V, OSTA E H, et al. Boosting CO₂ hydrogenation via size-dependent metal-support interactions in cobalt/ceria-based catalysts[J]. *Nat Catal*, 2020, **3**: 526–533.
- [30] LIU Y F, LUO J J, SHIN Y, et al. Sampling the structure and chemical order in assemblies of ferromagnetic nanoparticles by nuclear magnetic resonance[J]. *Nat Commun*, 2016, **7**: 11532.
- [31] XU M, YAO S Y, RAO D M, et al. Insights into interfacial synergistic catalysis over Ni@TiO_{2-x} catalyst toward water-gas shift reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(36): 11241–11251.
- [32] LYKHACH Y, KOZLOV S M, SKALA T, et al. Counting electrons on supported nanoparticles[J]. *Nat Mater*, 2016, **15**: 284–288.
- [33] TANG H L, SU Y, ZHANG B S, et al. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide[J]. *Sci Adv*, 2017, **3**(10): e1700231.
- [34] ZHANG J, WANG H, WANG L, et al. Wet-chemistry strong metal-support interactions in titania-supported Au catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(7): 2975–2983.
- [35] GUO Y, MEI S, YUAN K, et al. Low temperature CO₂ methanation over CeO₂ supported Ru single atoms, nanoclusters, and nanoparticles competitively tuned by strong metal-support interactions and H-spillover effect[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(7): 6203–6215.
- [36] LIU S F, XU W, NIU Y M, et al. Ultrastable Au nanoparticles on titania through an encapsulation strategy under oxidative atmosphere[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 5790.
- [37] HAN B, GUO Y L, HUANG Y K, et al. Strong metal-support interactions between Pt single atoms and TiO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(29): 11824–11829.
- [38] AKRI M, ZHAO S, LI X Y, et al. Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 5181.
- [39] MEJIA C H, VAN DEELEN T W, DE JONG K P. Activity enhancement of cobalt catalysts by tuning metal-support interactions[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**: 4459.
- [40] POROSOFF M D, YANG X F, BOSCOBINI J A, et al. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO₂ to CO[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(26): 6705–6709.
- [41] LI Z, YU L, MILLIGAN C, et al. Two-dimensional transition metal carbides as supports for tuning the chemistry of catalytic nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**: 5258.
- [42] LI Z, CUI Y R, WU Z W, et al. Reactive metal-support interactions at moderate temperature in two-dimensional niobium-carbide-supported platinum catalysts[J]. *Nat Catal*, 2018, **1**: 349–355.
- [43] IGNASZAK A, SONG C J, ZHU W M, et al. Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2012, **69**: 397–405.
- [44] JUNG K T, KIM W B, RHEE C H, et al. Effects of transition metal addition on the solid-state transformation of molybdenum trioxide to molybdenum carbides[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(2): 307–314.
- [45] MOYER M M, KARAKAYA C, KEE R J, et al. In situ formation of metal carbide catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(16): 3090–3101.
- [46] ARENA H, COULIBALY M, SOUM-GLAUDE A, et al. Effect of TiC incorporation on the optical properties and oxidation resistance of SiC ceramics[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2020, **213**: 110536.
- [47] QIN Y X, LU W J, ZHANG D, et al. Oxidation of in situ synthesized TiC particle-reinforced titanium matrix composites[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2005, **404**(1/2): 42–48.
- [48] SHIMADA S, KOZEKI M. Oxidation of TiC at low temperatures[J]. *J Mater Sci*, 1992, **27**: 1869–1875.
- [49] LI Z, JI S F, LIU Y W, et al. Well defined materials for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to isolated single atom sites[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(2): 623–682.
- [50] JIA J, QIAN C X, DONG Y C, et al. Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering-perfecting imperfection[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**: 4631–4644.
- [51] LI D, LI X Y, GONG J L. Catalytic reforming of oxygenates: state of the art and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(19): 11529–11653.
- [52] ZHONG L S, YU F, AN Y L, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. *Nature*, 2016, **538**: 84–87.
- [53] LIN L L, ZHOU W, GAO R, et al. Low temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts[J]. *Nature*, 2017, **544**: 80–83.
- [54] ZHANG Q H, KANG J C, WANG Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity[J]. *ChemCatChem*, 2010, **2**(9): 1030–1058.
- [55] ZHAO Z, LU W, YANG R O, et al. Insight into the formation of Co@Co₂C catalysts for direct synthesis of higher alcohols and olefins from syngas[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(1): 228–241.
- [56] DIEHL F, KHODAKOV A Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: A review[J]. *Oil Gas Sci Technol*, 2009, **64**(1): 11–24.

- [57] JACOBS G, CHANEY J A, PATTERSON P M, et al. Fischer-Tropsch synthesis: study of the promotion of Pt on the reduction property of Co/Al₂O₃ catalysts by in situ EXAFS of CoK and Pt L-III edges and XPS[J]. J Synchrotron Radiat, 2004, **11**: 414–422.
- [58] JOHNSON G R, BELL A T. Effects of Lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. J Catal, 2016, **338**: 250–264.
- [59] MORALES F, DE GROOT F M F, GIJZEMAN O L J, et al. Mn promotion effects in Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS[J]. J Catal, 2005, **230**(2): 301–308.
- [60] FELTES T E, ESPINOSA-ALONSO L, DE SMIT E, et al. Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts[J]. J Catal, 2010, **270**(1): 95–102.
- [61] MA W P, DING Y J, LIN L W. Fischer-Tropsch synthesis over activated-carbon-supported cobalt catalysts: Effect of Co loading and promoters on catalyst performance[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, **43**(10): 2391–2398.
- [62] WU Y J, ZHANG W T, YANG M M, et al. Cobalt supported on Zr-modified SiO₂ as an efficient catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. RSC Adv, 2017, **7**: 24157–24162.
- [63] JONGSOMJIT B, PANPRANOT J, GOODWIN J G. Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. J Catal, 2003, **215**(1): 66–77.
- [64] JOHNSON G R, BELL A T. Role of ZrO₂ in promoting the activity and selectivity of Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. ACS Catal, 2016, **6**(1): 100–114.
- [65] PETIT C, TALEB A, PILENI M P. Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles[J]. Adv Mater, 1998, **10**(3): 259–261.
- [66] SCHREIER M, REGALBUTO J R. A fundamental study of Pt tetraammine impregnation of silica: 1. The electrostatic nature of platinum adsorption[J]. J Catal, 2004, **225**(1): 190–202.
- [67] REGALBUTO J R, NAVADA A, SHADID S, et al. An experimental verification of the physical nature of Pt adsorption onto alumina[J]. J Catal, 1999, **184**(2): 335–348.
- [68] MUNNIK P, DE JONGH P E, DE JONG K P. Control and impact of the nanoscale distribution of supported cobalt particles used in Fischer-Tropsch catalysis[J]. J Am Chem Soc, 2014, **136**(20): 7333–7340.
- [69] CHE M, CHENG Z X, LOUIS C. Nucleation and particle growth processes involved in the preparation of silica-supported nickel materials by a 2-step procedure[J]. J Am Chem Soc, 1995, **117**: 2008–2018.
- [70] SERP P, KALCK P, FEURER R. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials[J]. Chem Rev, 2002, **102**(9): 3085–3128.
- [71] SUN Q M, WANG N, FAN Q Y, et al. Subnanometer bimetallic platinum-zinc clusters in zeolites for propane dehydrogenation[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, **59**(44): 19450–19459.
- [72] ZHU J, OSUGA R, ISHIKAWA R, et al. Ultrafast encapsulation of metal nanoclusters into MFI zeolite in the course of its crystallization: Catalytic application for propane dehydrogenation[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, **132**(44): 19837–19847.
- [73] HAN S W, PARK H, HAN J, et al. PtZn intermetallic compound nanoparticles in mesoporous zeolite exhibiting high catalyst durability for propane dehydrogenation[J]. ACS Catal, 2021, **11**(15): 9233–9241.
- [74] LI J, HE Y L, TAN L, et al. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer-Tropsch technology[J]. Nat Catal, 2018, **1**: 787–793.
- [75] XIAO J D, CHENG K, XIE X B, et al. Tandem catalysis with double-shelled hollow spheres[J]. Nat Mater, 2022, **21**: 572–579.
- [76] WANG C G, WEN C Y, LIANG Z, et al. Fabrication of a sinter-resistant Fe-MFI zeolite dragonfruit-like catalyst for syngas to aromatics conversion[J]. J Energy Chem, 2023, **77**: 70–79.
- [77] JIN Z, WANG L, ZUIDEMA E, et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol[J]. Science, 2020, **367**(6474): 193–197.
- [78] KANG J C, WANG X J, PENG X B, et al. Mesoporous zeolite Y-supported Co nanoparticles as efficient Fischer-Tropsch catalysts for selective synthesis of diesel fuel[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, **55**(51): 13008–13019.
- [79] BAO J, HE J, ZHANG Y, et al. A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, **47**(2): 353–356.
- [80] CHENG K, ZHANG L, KANG J C, et al. Selective transformation of syngas into gasoline-range hydrocarbons over mesoporous H-ZSM-5-supported cobalt nanoparticles[J]. Chem-Eur J, 2015, **21**(5): 1928–1937.
- [81] SUN X, SUAREZ A I O, MEIJERINK M, et al. Manufacture of highly loaded silica-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts from a metal organic framework[J]. Nat Commun, 2017, **8**: 1680.
- [82] SU D S, ZHANG B S, SCHLOGL R. Electron microscopy of solid catalysts-transforming from a challenge to a toolbox[J]. Chem Rev, 2015, **115**(8): 2818–2882.
- [83] TA N, LIU J Y, CHENNA S, et al. Stabilized gold nanoparticles on Ceria nanorods by strong interfacial anchoring[J]. J Am Chem Soc, 2012, **134**(51): 20585–20588.
- [84] YUAN W T, ZHU B E, LI X Y, et al. Visualizing H₂O molecules reacting at TiO₂ active sites with transmission electron microscopy[J]. Science, 2020, **367**(6476): 428–430.
- [85] VAN RAVENHORST I K, VOGT C, OOSTERBEEK H, et al. Capturing the genesis of an active Fischer-Tropsch synthesis catalyst with operando X-ray nanospectroscopy[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, **57**(37): 11957–11962.
- [86] NAVARRO V, VAN SPRONSEN M A, FRENKEN J W M. In situ observation of self-assembled hydrocarbon Fischer-Tropsch products on a cobalt catalyst[J]. Nat Chem, 2016, **8**: 929–934.